

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-194487

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C07F 7/08
 C07F 7/10
 C07F 7/12
 G03G 5/06
 H05B 33/22
 // C09K 11/06

(21)Application number : 08-021845

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 12.01.1996

(72)Inventor : UCHIDA MANABU
 IZUMISAWA YUSHO
 FURUKAWA KENJI
 TAMAO KOHEI
 YAMAGUCHI SHIGEHIRO

(54) SILACYCLOPENTADIENE DERIVATIVE

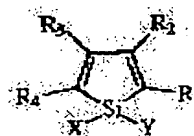
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new derivative used for a material for an electronic charge transfer, etc., for an organic electric field luminescent element capable of giving a highly bright luminescence at a low electric voltage by reacting a specific diacetylenylsilane with an alkali metal complex and then reacting silanes and zinc chloride, etc., therewith.

SOLUTION: This new silacyclopentadiene derivative is expressed by formula I [X, Y are each a 1-6C hydrocarbon, an alkoxy, an alkenyloxy, a (substituted) aryl, a (substituted) heterocyclic ring, etc.; R1 to R4 are each H, a halogen, a (substituted) alkyl, an alkoxy, an aryloxy, a perfluoroalkyl, amino, azo, silyl, an aryl, etc.], and is useful as a material for electronic charge transfer for an organic electric field luminescent element capable of giving a highly bright luminescence at a low electric voltage, an electronic photography, etc. This compound is obtained by reacting an acetylene derivative

expressed by formula II with an alkali metal complex,

then reacting a silane derivative expressed by formula III (Z is tertiary butyl or an aryl) and then reacting zinc chloride (complex) therewith.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 9 4 4 8 7

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 7 月 29 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F	7/08		C 0 7 F	7/08 R
	7/10			7/10 Q
	7/12			7/12 V
G 0 3 G	5/06	3 1 6	G 0 3 G	5/06 3 1 6 A
H 0 5 B	33/22		H 0 5 B	33/22
審査請求	未請求	請求項の数 1 2	F D	(全 2 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 8 - 21845	(71) 出願人	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番 32 号
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 1 月 12 日	(72) 発明者	内田 学 神奈川県横浜市金沢区乙舩町 10 番 2 号
		(72) 発明者	泉澤 勇昇 神奈川県横浜市金沢区乙舩町 10 番 2 号
		(72) 発明者	古川 顕治 神奈川県横須賀市久里浜 1 丁目 16 番 7 号
		(72) 発明者	玉尾 皓平 京都府京都市上京区河原町丸太町上ル出水町
		(74) 代理人	弁理士 野中 克彦
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラシクロペンタジエン誘導体

(57) 【要約】

【課題】 低電圧で高輝度な発光が得られる有機電界発光素子用の電荷輸送用材料を提供する。

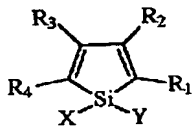
【解決手段】 電荷輸送用材料としての各種シラシクロペンタジエン誘導体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

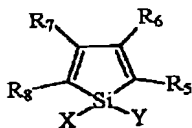
【化1】



【式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造であり、R₁～R₄は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、もしくはシアノ基または隣接した場合には置換もしくは無置換の環が縮合した構造である（但し、R₁及びR₄がフェニル基の場合、X及びYは、アルキル基及びフェニル基ではなく、R₁及びR₄がチエニル基の場合、X及びYは、一価炭化水素基を、R₂及びR₃は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又はR₂とR₃が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造であり、R₁及びR₄がシリル基の場合、R₂、R₃、X及びYは、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子でなく、R₁及びR₂でベンゼン環が縮合した構造の場合、XおよびYは、アルキル基及びフェニル基ではない）。】

【請求項2】 下記化2で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

【化2】



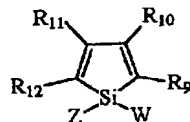
【式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形成し

2

た構造であり、R₅～R₈は、それぞれ独立に水素、フッ素、塩素、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換もしくは無置換の環が縮合した構造（但し、R₅及びR₈がフェニル基の場合、X及びYは、アルキル基及びフェニル基ではなく、R₅及びR₈がチエニル基の場合、X及びYは、一価炭化水素基を、R₆及びR₇は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又はR₆とR₇が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造を示し、R₅及びR₈がシリル基の場合、R₆、R₇、X及びYは、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基もしくは水素原子でなく、R₅及びR₆でベンゼン環が縮合した構造の場合、XおよびYは、アルキル基、フェニル基及びハロゲンではない）。】

【請求項3】 下記化3で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

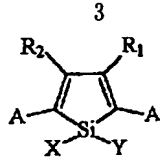
【化3】



【式中、Z及びWは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はZとWが結合して飽和または不飽和の環を形成した構造、R₉～R₁₂は、それぞれ独立に、置換あるいは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基もしくはヘテロ環基又は隣接した場合には置換あるいは無置換の環が縮合した構造（但し、R₉及びR₁₂がフェニル基の場合、Z及びWは、アルキル基もしくはフェニル基ではなく、R₉及びR₁₂がチエニル基の場合、Z及びWは、一価炭化水素基を、R₁₀及びR₁₁は、アルキル基、アリール基又はR₁₀とR₁₁が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造を示し、R₉及びR₁₂がシリル基の場合、R₁₀、R₁₁、Z及びWは、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子ではなく、R₉及びR₁₀でベンゼン環が縮合している場合、Z及びWは、アルキル基及びフェニル基ではない）。】

【請求項4】 下記化4で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

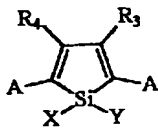
【化4】



〔式中、Aは、ハロゲン化亜鉛もしくはハロゲン化亜鉛錯体を示し、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和または不飽和の環を形成した構造、R₁及びR₂は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基または置換もしくは無置換の環が縮合した構造である。〕

【請求項5】 下記化5で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

〔化5〕

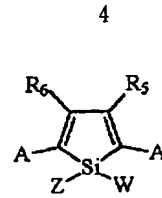


〔式中、Aは、ハロゲン化亜鉛あるいはハロゲン化亜鉛錯体を示し、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和または不飽和の環を形成した構造、R₃及びR₄は、それぞれ独立に水素、フッ素、塩素、置換あるいは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基を示し、置換もしくは無置換の環が縮合した構造でも良い。〕

【請求項6】 下記化6で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

50

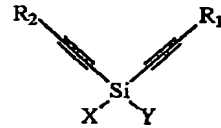
〔化6〕



〔式中、Aは、ハロゲン化亜鉛あるいはハロゲン化亜鉛錯体を示し、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和または不飽和の環を形成した構造、R₅及びR₆は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基又は置換もしくは無置換の環が縮合した構造でも良い。〕

【請求項7】 下記化7で表されるアセチレン誘導体にアルカリ金属錯体を反応させ、ついで下記化8で表されるシラン誘導体を反応させ、その後塩化亜鉛もしくは塩化亜鉛錯体を反応させることを特徴とする請求項4記載のシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

〔化7〕



〔式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環またはXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造、R₁及びR₂は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換あるいは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアノ基又は置換もしくは無置換の環が縮合した構造でも良い。〕

〔化8〕

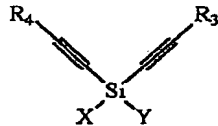


〔式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、ターシャリ

ープチル基もしくはアリール基を示す。]

【請求項 8】 下記化 9 で表されるアセチレン誘導体にアルカリ金属錯体を反応させ、ついで下記化 10 で表されるシラン誘導体を反応させ、その後さらに塩化亜鉛もしくは塩化亜鉛錯体を反応させることを特徴とする請求項 5 記載のシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

【化 9】



【式中、X 及び Y は、それぞれ独立に炭素数 1 から 6 までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環または X と Y が結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造であり、R₃ 及び R₄ は、それぞれ独立に水素、フッ素、塩素、置換もしくは無置換の炭素数 1 から 6 までのアルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基または置換もしくは無置換の環が縮合した構造でも良い。]

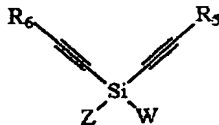
【化 10】



【式中、X、Y 及び Z は、それぞれ独立に、ターシャリープチル基あるいはアリール基を示す。]

【請求項 9】 下記化 11 で表されるアセチレン誘導体にアルカリ金属錯体を反応させ、ついで下記化 12 で表されるシラン誘導体を反応させ、その後塩化亜鉛もしくは塩化亜鉛錯体をさらに反応させることを特徴とする請求項 6 記載のシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

【化 11】



【式中、A は、ハロゲン化亜鉛もしくはハロゲン化亜鉛錯体を示し、X 及び Y は、それぞれ独立に炭素数 1 から 6 までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又は、X と Y が結合して飽和または不飽和の環を形成した構造、R₅ 及び R₆ は、それぞれ独立に、置換あるいは無置換の炭素数 1 から 6 までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基あるいはヘテロ環基を示すか、あるいは置換あるいは無置換の環が縮合しても良い。]

【化 12】



【式中、X、Y 及び Z は、それぞれ独立に、ターシャリープチル基あるいはアリール基を示す。]

【請求項 10】 請求項 7 で示されるシラシクロペンタジエン誘導体に下記化 13 で表されるハロゲン化物を反応させることを特徴とするシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

【化 13】

LX

【式中、X は、塩素、臭素又はヨウ素を表し、R は、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数 1 から 6 までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基又はアルキニル基を示す)

【請求項 11】 請求項 8 で示されるシラシクロペンタジエン誘導体に下記化 14 で表されるハロゲン化物を反応させることを特徴とするシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

【化 14】

MX

【式中、X は、塩素、臭素又はヨウ素を表し、R は、フッ素、塩素、置換もしくは無置換の炭素数 1 から 6 までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリル基、アリール基又はヘテロ環基を示す)

【請求項 12】 請求項 9 で示されるシラシクロペンタジエン誘導体に下記化 15 で表されるハロゲン化物を反応させることを特徴とするシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

【化 15】

NX

【式中、X は、塩素、臭素又はヨウ素を表し、R は、置換もしくは無置換の炭素数 1 から 6 までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリル基、アリール基又はヘテロ環基を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シラシクロペンタジエン誘導体に関する。さらに詳しくは電界発光 (EL) という素子等に使用されるシラシクロペンタジエン誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】 近年、これまでにない高輝度な平面ディスプレイの候補として有機 EL 素子が注目され、その研究開発が活発化している。有機 EL 素子は

有機発光層を2つの電極で挟んだ構造をしており、陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが発光層中で再結合して光を発するものである。該有機EL素子に用いられる有機材料には低分子材料と高分子材料があり、共に高輝度のEL素子ができる。かかる有機EL素子には2つのタイプがあり、1つは、タン(C. W. Tang)らによって発表された蛍光色素を電荷輸送層中に添加したもの(ジャーナル オブジ アプライドフィジックス(J. Appl. Phys.), 65, 3610(1989))、他の1つは、蛍光色素を単独に用いたものである(例えば、ジャパニーズ ジャーナル オブジ アプライドフィジックス(Jpn. J. Appl. Phys.), 27, L269(1988)に記載されている素子)。後者の素子では、蛍光色素が電荷の1つである正孔のみを輸送する正孔輸送層および/あるいは電子のみを輸送する電子輸送層と積層しているような場合に発光効率が向上することが示されている。有機EL素子に使用される正孔輸送材料には、トリフェニルアミン誘導体を中心にして多種多様の材料が知られているにも関わらず、電子輸送材料は少ない。また、既存の電子輸送材料は、既存の正孔輸送材料、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TPD)に比べ電荷の輸送能力が低く、有機EL素子に使用した場合、その性能が、用いた電子輸送材料により制限され十分な素子の特性を引き出すことができなかった。かかる電子輸送材料の具体例としてはオキシ誘導体の金属錯体(電子情報通信学会技術研究報告, 92(311), 43(1992))、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(PBD)などが知られている。前者は、比較的低電圧で有機EL素子を駆動させることができるが、まだ十分ではなく、また、自身の発光が緑色であるため青色の発光を得ることが困難である。後者を電子輸送層として用いた例として前記Jpn. J. Appl. Phys., 27, L269(1988)に記載の有機EL素子がある。しかしながら、該記載の有機EL素子は結晶化を起こしやすいなど、薄膜の安定性に乏しいことが指摘され、オキサジアゾール環を複数持つ化合物が開発されている(日本化学会誌, 11, 1540(1991)、特開平6-145658号公報、特開平6-92947号公報、特開平5-152072号公報、特開平5-202011号公報、特開平6-136359号公報)。しかしながら、これらにおいても駆動電圧が高いなど実用上十分な性質を有するものではなかった。このほかの化合物系としては、キノキサリン誘導体が報告されている(特開平6-207169号公報)。キノキサリンを2量化させることにより分子量が増大し薄膜の安定性が向上しているが、これらも駆動電圧が高く実用化には十分ではなかった。

【0003】該有機EL素子に用いられる電子輸送材料の特性としては、何よりもまず電子輸送能に優れていることが必要である。一方、シラシクロペンタジエン誘導

体の最近の報告例としては、特開平7-179477号公報に示されているものがあるが、 π 電子共役系有機ポリマーへの応用を意図した反応性中間体に関するもので本発明の有機EL素子に関するものではない。また、チオフェンとの共重合体の例も特開平6-166746号公報に示されているが、これらの化合物は吸収波長及び発光波長が長く有機EL素子の電子輸送材料としては不向きである。

【0004】また、シラン誘導体を有機EL素子に利用した例としては、特開平6-325871号公報があるが、ここに示されている有機シリコン化合物にはシラシクロペンタジエン環を有するものは示されておらず、電子輸送性が低く、実際に使用されている例も界面層としての使用であり、電子輸送材料としての用途については全く記述されていない。

【0005】

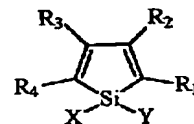
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、これら従来の有機EL素子が抱えている問題点を解決し、低電圧、高発光効率な有機EL素子を見いだすべく鋭意検討した。その結果、シラシクロペンタジエン誘導体を有機EL素子に用いると、上記の問題点が解決されることを見いだし本発明を完成した。以上の記述から明らかなように、本発明の目的は、低電圧で高輝度な発光が得られる有機EL素子を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)ないし(12)の各構成を有する。

(1) 下記化16で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

【化16】

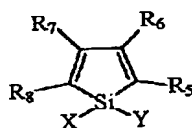


〔式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造であり、R₁～R₄は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニ

ル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、もしくはシアノ基または隣接した場合には置換もしくは無置換の環が縮合した構造である（但し、 R_1 及び R_4 がフェニル基の場合、 X 及び Y は、アルキル基及びフェニル基ではなく、 R_1 及び R_4 がチエニル基の場合、 X 及び Y は、一価炭化水素基を、 R_2 及び R_3 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は R_2 と R_3 が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造であり、 R_1 及び R_4 がシリル基の場合、 R_2 、 R_3 、 X 及び Y は、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子でなく、 R_1 及び R_2 でベンゼン環が縮合した構造の場合、 X および Y は、アルキル基及びフェニル基ではない。）]

【0007】(2) 下記化17で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

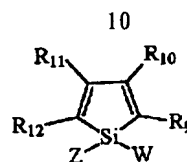
【化17】



〔式中、 X 及び Y は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又は X と Y が結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造であり、 $R_5 \sim R_8$ は、それぞれ独立に水素、フッ素、塩素、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換もしくは無置換の環が縮合した構造（但し、 R_5 及び R_8 がフェニル基の場合、 X 及び Y は、アルキル基及びフェニル基ではなく、 R_5 及び R_8 がチエニル基の場合、 X 及び Y は、一価炭化水素基を、 R_6 及び R_7 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は R_6 と R_7 が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造を示し、 R_5 及び R_8 がシリル基の場合、 R_6 、 R_7 、 X 及び Y は、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基もしくは水素原子でなく、 R_5 及び R_8 でベンゼン環が縮合した構造の場合、 X および Y は、アルキル基、フェニル基及びハロゲンではない。）。

【0008】(3) 下記化18で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

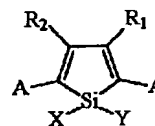
【化18】



〔式中、 Z 及び W は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又は Z と W が結合して飽和または不飽和の環を形成した構造、 $R_9 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、置換あるいは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基もしくはヘテロ環基又は隣接した場合には置換あるいは無置換の環が縮合した構造（但し、 R_9 及び R_{12} がフェニル基の場合、 Z 及び W は、アルキル基もしくはフェニル基ではなく、 R_9 及び R_{12} がチエニル基の場合、 Z 及び W は、一価炭化水素基を、 R_{10} 及び R_{11} は、アルキル基、アリール基又は R_{10} と R_{11} が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造を示し、 R_9 及び R_{12} がシリル基の場合、 R_{10} 、 R_{11} 、 Z 及び W は、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子ではなく、 R_9 及び R_{10} でベンゼン環が縮合している場合、 Z 及び W は、アルキル基及びフェニル基ではない。）]

【0009】(4) 下記化19で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

【化19】



〔式中、 A は、ハロゲン化亜鉛もしくはハロゲン化亜鉛錯体を示し、 X 及び Y は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又は X と Y が結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル

11

基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノまたは置換もしくは無置換の環が縮合した構造である。]

【0010】(5) 下記化20で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

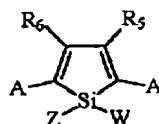
【化20】



[式中、Aは、ハロゲン化亜鉛あるいはハロゲン化亜鉛錯体を示し、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和または不飽和の環を形成した構造、R₃及びR₄は、それぞれ独立に水素、フッ素、塩素、置換あるいは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基を示し、置換もしくは無置換の環が縮合した構造でも良い。]

【0011】(6) 下記化21で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

【化21】

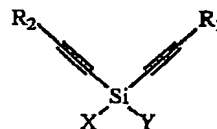


[式中、Aは、ハロゲン化亜鉛あるいはハロゲン化亜鉛錯体を示し、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和または不飽和の環を形成した構造、R₅及びR₆は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、ジアルキルアミノ基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基又は置換もしくは無置換の環が縮合した構造でも良い。]

【0012】(7) 下記化22で表されるアセチレン誘導体にアルカリ金属錯体を反応させ、ついで下記化23で表されるシラン誘導体を反応させ、その後塩化亜鉛もしくは塩化亜鉛錯体を反応させることを特徴とする前記第4項記載のシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

【化22】

12



[式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環またはXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造、R₁及びR₂は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換あるいは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアノ基又は置換もしくは無置換の環が縮合した構造でも良い。]

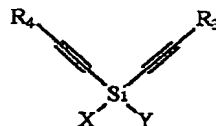
【化23】



[式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、ターシャリーブチル基もしくはアリール基を示す。]

【0013】(8) 下記化24で表されるアセチレン誘導体にアルカリ金属錯体を反応させ、ついで下記化25で表されるシラン誘導体を反応させ、その後さらに塩化亜鉛もしくは塩化亜鉛錯体を反応させることを特徴とする前記第5項記載のシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

【化24】



[式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環またはXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造であり、R₃及びR₄は、それぞれ独立に水素、フッ素、塩素、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、

ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基または置換もしくは無置換の環が縮合した構造でも良い。]

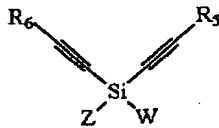
【化25】



【式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、ターシャリーブチル基あるいはアリール基を示す。】

【0014】(9) 下記化26で表されるアセチレン誘導体にアルカリ金属錯体を反応させ、ついで下記化27で表されるシラン誘導体を反応させ、その後塩化亜鉛もしくは塩化亜鉛錯体をさらに反応させることを特徴とする前記第6項記載のシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

【化26】



【式中、Aは、ハロゲン化亜鉛もしくはハロゲン化亜鉛錯体を示し、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又は、XとYが結合して飽和または不飽和の環を形成した構造、R₆及びR₅は、それぞれ独立に、置換あるいは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、ジアリールアミノ基、シリル基、アリール基もしくはヘテロ環基又は置換もしくは無置換の環が縮合した構造でも良い。】

【化27】



【式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、ターシャリーブチル基あるいはアリール基を示す。】

【0015】(10) 前記第7項で示されるシラシクロペンタジエン誘導体に下記化28で表されるハロゲン化合物を反応させることを特徴とするシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

【化28】

LX

【式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表し、Rは、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基又はアルキニル基を示す。】

す)

【0016】(11) 前記第8項で示されるシラシクロペンタジエン誘導体に下記化29で表されるハロゲン化合物を反応させることを特徴とするシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

【化29】

MX

【式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表し、Rは、フッ素、塩素、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリル基、アリール基又はヘテロ環基を示す)】

【0017】(12) 前記第9項で示されるシラシクロペンタジエン誘導体に下記化30で表されるハロゲン化合物を反応させることを特徴とするシラシクロペンタジエン誘導体の製造法。

【化30】

NX

【式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表し、Rは、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、パーフルオロアルキル基、シリル基、アリール基又はヘテロ環基を示す)】

【0018】本発明について以下に詳述する。本発明のシラシクロペンタジエン誘導体は、例えば以下の製造法により得ることができる。すなわち、上述の化22で示されるアセチレン誘導体にアルカリ金属錯体を反応させ、ついで上述の化23で示されるシラン誘導体を反応させ、その後、さらに塩化亜鉛もしくは塩化亜鉛錯体を反応させることによって化19で表される反応性シラシクロペンタジエン誘導体が得られる。ここで用いられるアセチレン誘導体に付く置換基としては、アルカリ金属錯体とアセチレンとの反応を阻害しにくいものが良く、特に好ましくはアルカリ金属錯体に対して不活性なものが好ましい。アルカリ金属錯体としては、例えば、リチウムナフタレニド、ナトリウムナフタレニド、カリウムナフタレニド、リチウム4, 4'-ジターシャリーブチル-2, 2'-ビフェニリドあるいはリチウム(N, N-ジメチルアミノ)ナフタレニドなどがあげられる。用いる溶媒としては、アルカリ金属もしくはアルカリ金属錯体に不活性なものなら特に制限はなく、通常、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル系の溶媒が好ましい。ついで使用されるシラン誘導体の置換基としては、嵩高いものが好ましく、具体的にはターシャリーブチルジフェニルクロロシランもしくはジターシャリーブチルフェニルクロロシランなどがあげられる。該シラン誘導体を添加することで、後続の反応をきれいに進行させることが可能となり、一段階で本発明のシラシクロペンタジエン誘導体を高収率で得ることができる。

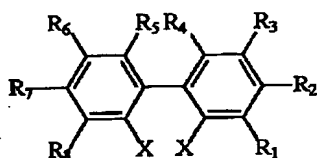
【0019】本発明で用いられる塩化亜鉛もしくは塩化亜鉛錯体としては、塩化亜鉛の固体を直接用いるか、

塩化亜鉛のエーテル溶液を使用するか、塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体などの使用があげられる。これらの塩化亜鉛類は、十分に乾燥していることが好ましく、水分が多いと目的物が得られ難くなる。この反応は、不活性ガス気流中で行うことが好ましく、該不活性ガスとしてはアルゴンガスなどが使われる。但し、シラン誘導体添加後は、窒素雰囲気下でも問題はない。

【0020】得られた反応性シラシクロペンタジエン誘導体を触媒の存在下、上述の化28で示されるハロゲン化物を反応させることによって、本発明のシラシクロペンタジエン誘導体を得ることができる。ここで用いられる触媒としては、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウムやジクロロビストリフェニルフォスフィンパラジウムなどのパラジウム触媒があげられる。一連の反応の各段階において、反応温度に特に制限はないが、アルカリ金属錯体、シラン誘導体及び塩化亜鉛等を加え攪拌する際には、室温以下が好ましく、通常0℃以下で行われる。ハロゲン化物を加えた後の反応温度は、室温以上が好ましく、通常、溶媒にテトラヒドロフランを用いた場合には還流下で行われる。反応時間においても特に制限はなく、アルカリ金属錯体、シラン誘導体及び塩化亜鉛等を加え攪拌する際には、数分から数時間の間が望ましい。ハロゲン化物を加えた後の反応は、NMRあるいはクロマトグラフィー等の一般的な分析手段により反応を追跡し、反応の終点を決定すればよい。

【0021】本発明の化合物において、シラシクロペンタジエン環にベンゼン環が縮合している場合には、上記製造法とは異なる方法が用いられる。これまでに知られている公知の方法であるなら特に制限はないが、例えば以下の方法がある。すなわち、下記化35で表される2, 2'-ジハロゲノビフェニル誘導体にアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはアルカリ金属錯体を作用させ、これに下記化36で表されるジクロロシラン誘導体を反応させることによって、本発明のシラシクロペンタジエン誘導体を得ることができる。

【化35】



〔式中、Xは、塩素、臭素もしくはヨウ素を表し、R₁～R₈は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、フッ素、水素、置換もしくは無置換のアリール基、置換あるいは無置換のヘテロ環、シアノ基又は隣接している場合には、飽和または不飽和の環を形成した構造である。〕

【化36】



〔式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和または不飽和の環を形成した構造である。〕

【0022】ここで用いられる金属としては、リチウム、マグネシウム、ナトリウムもしくはカリウム等があげられ、金属錯体としては、ノルマルブチルリチウムもしくはフェニルリチウム等があげられる。ここで用いる、上述の化35で表される2, 2'-ジハロゲノビフェニル誘導体の置換基としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属錯体に、この反応条件下で不活性なものなら特に制限はない。

【0023】アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属錯体を作用させる時の反応温度についても特に制限はなく、通常、0℃以下で行われる。ただし、反応性の高いシアノ基のような置換基が存在している時には低い温度が好ましく、通常、-70℃以下で行われる。用いられる反応溶媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属もしくはアルカリ金属錯体に不活性なものなら特に制限はなく、通常、ジエチルエーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル系の溶媒が用いられる。

【0024】このようにして得られた本発明のシラシクロペンタジエン誘導体のケイ素上に付く置換基としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、シクロペンチル基もしくはターシャリーブチル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基もしくはスチリル基のようなアルケニル基、エチニル基、プロパギル基もしくはフェニルアセチニル基のようなアルキニル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基もしくはターシャリーブトキシ基のようなアルコキシ基、ビニルオキシ基もしくはアリルオキシ基のようなアルケニルオキシ基、エチニルオキシ基もしくはフェニルアセチルオキシ基のようなアルキニルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル基、トルイル基、ピレニル基、ペリレニル基、アニシル基、ターフェニル基もしくはフェナンスレニル基等のアリール基、ヒドロフリル基、ヒドロピレニル基、ジオキサニル基、チエニル基、フリル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、アクリジニル基、キノリル基、キノキサロイル基、フェナンスロリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、インドリル基、シラシクロペンタジエニル基もしくはピリジル基等のヘテロ環等があげられる。さらに、これらの置換基がお互いに任意の場所で結合して環を形成していても良い。

【0025】シラシクロペンタジエン環の炭素上に付く置換基としては、水素、フッ素もしくは塩素等のハロゲン、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、シクロペンチル基もしくはターシャリーブチル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基もしくはスチリル基のようなアルケニル基、エチニル基、プロパギル基もしくはフェニルアセチニル基のようなアルキニル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基もしくはターシャリーブトキシ基のようなアルコキシ基、ビニルオキシ基やアリルオキシ基のようなアルケニルオキシ基、エチニルオキシ基やフェニルアセチルオキシ基のようなアルキニルオキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基、ピフェニルオキシ基もしくはピレニルオキシ基のようなアリールオキシ基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基もしくはペンタフルオロエトキシ基のようなパーフルオロ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基もしくはジフェニルアミノ基のようなアミノ基、アセチル基やベンゾイル基のようなケトン、アセトキシ基やベンゾイルオキシ基のようなエステル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基もしくはフェノキシカルボニル基のようなエステル基、メチルスルフィニル基やフェニルスルフィニル基のようなスルフィニル基、トリメチルシリル基、ジメチルターシャリーブチルシリル基、トリメトキシシリル基もしくはトリフェニルシリル基のようなシリル基、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、トルイル基、アニシル基、フルオロフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基もしくはフェナンスレニル基のようなアリール基、チエニル基、フリル基、シラシクロペンタジエニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、アクリジニル基、キノリル基、キノキサロイル基、フェナンスロリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾチアゾリル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ピロリル基、ベンゾオキサゾリル基、ピリミジル基もしくはイミダゾリル基等のヘテロ環、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基等があげられる。さらに、これらの置換基がお互いに任意の場所で結合して環を形成していても良い。これらの置換基の導入方法は、シラシクロペンタジエン環の形成前に導入しても良いし、シラシクロペンタジエン環形成後に導入しても良い。

【0026】本発明のシラシクロペンタジエン誘導体は、有機EL素子の電子輸送性材料として有効であり、シラシクロペンタジエン環は、対応するシクロペンタジエン環、チオフエン環、ピロール環もしくはフラン環に比べて、最低非占有分子軌道が低く、電子を受け取りや

すい構造をしていることがアビニシオ計算により判明した。これは、ジエン部分の π *軌道とケイ素の σ *軌道との相互作用によると考えられるが、この理由からだけでは、有機EL素子の電子輸送材料として優れているかどうかは即断できない。シラシクロペンタジエン環の構造も電子輸送性に効果を与えていることが考えられる。

【0027】また、特開平6-325871号公報に示されている有機シラン化合物に比べて、本発明の化合物は、有機EL素子の電子輸送材料として優れることが判明したが、これは、該シラシクロペンタジエン環の導入が大きく影響していると考えられる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0029】実施例1

1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエンの合成
窒素気流下、エチルベンゼン6mlを含む50mlのテトラヒドロフラン（THF）溶液に0℃で1.6Nノルマルブチルリチウム33mlを滴下する。1時間攪拌後、ジメチルシリルクロライド3mlを含む33.3mlのTHF溶液を添加する。室温にて一晩攪拌後、析出した固体を濾過したのち、得られた反応溶液を濃縮する。この濃縮液に水を加え、ジエチルエーテルにて抽出する。さらに、該ジエチルエーテル層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムにて乾燥し濃縮する。ついでヘキサンにて再結晶を行い、5.02gのビスフェニルエチニルジメチルシランを得た。次にナフタレン2.56gの入った50ml容の二口フラスコ内をアルゴンガスに置換後、リチウム140mgとTHF15mlを加える。4時間攪拌後、先に得られたシラン誘導体1.30gを滴下する。10分後に0℃まで冷却後、ターシャリーブチルジフェニルシリルクロライド2.75gを加えて20分攪拌し、塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体5.05gを添加する。反応温度を室温に戻し、プロモベンゼン1.87gとビストリフェニルフォスフィンジクロロパラジウム175mgを加え、16時間還流する。析出した固体を濾過したのち、反応溶液を濃縮する。得られた濃縮液に水を加え、ジエチルエーテルにて抽出する。さらに、該ジエチルエーテル層を水で洗浄後、硫酸ナトリウムにて乾燥し濃縮する。カラムクロマトグラフィーにて精製後、ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒から再結晶を行い、淡黄色の板状晶の1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエン0.97gを得た。

【0030】実施例2～61

各種誘導体の合成

実施例1で用いたプロモベンゼンを、対応するハロゲンアリールに、また、ビスフェニルエチニルジメチルシラ

ンを対応するシランに置き換える以外は、実施例1に準拠した方法で以下の各種化合物が合成できる。1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(2-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(3-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(4-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(2-エチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(3-エチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(4-エチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(2-ターシャリーブチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(3-ターシャリーブチルフェニル)シラシクロペンタジエン、

【0031】1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 5-テトラキス(4-ターシャリーブチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(4-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-ピフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(3-ピフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(4-ピフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-トリフルオロメチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-トリフルオロメチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

【0032】1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(4-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-メトキシフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-メトキシフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(4-メトキシフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

10

20

30

40

50

ル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(4-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、【0033】1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{2-(2-ベンゾオキサゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{3-(2-ベンゾオキサゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{4-(2-ベンゾオキサゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{2-(2-ベンゾチアゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{3-(2-ベンゾチアゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{4-(2-ベンゾチアゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{2-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、【0034】1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{3-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(1-ナフチル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-メチル-1-ナフチル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-メトキシ-1-ナフチル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-ナフチル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(6-メトキシ-2-ナフチル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(7-メトキシ-2-ナフチル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、【0035】1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(3-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-メチル-2-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-フェニル-2-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシ

クロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス
(2-メチル-3-ベンゾチエニル) -3, 4-ジフェ
ニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2,
5-ビス (2-フェニル-3-ベンゾチエニル) -3,
4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメ
チル-2, 5-ジ (2-ベンゾチアゾリル) -3, 4-
ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0036】1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (2-ベン
ゾオキサゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペン
タジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (5-メチ
ル-2-ベンゾオキサゾリル) -3, 4-ジフェニルシ
ラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビ
ス (5-フェニル-2-ベンゾオキサジアゾリル) -
3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-
ジメチル-2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾチア
ジアゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジ
エン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (5-フェニル
-2-ベンゾチアジアゾリル) -3, 4-ジフェニルシ
ラシクロペンタジエン、

【0037】1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (2-ベン
ゾフラニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジ
エン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (3-ベンゾフラ
ニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (2-ベンゾチエニル)
-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-
ジメチル-2, 5-ビス (3, 4-ジフルオロフェニ
ル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (3, 4, 5-トリフ
ルオロフェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペン
タジエン又は1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (2,
3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル) -3, 4-
ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0038】実施例62

1, 1-ジエチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシ
ラシクロペンタジエンの合成

実施例1で用いたビスフェニルエチニルジメチルシラン
をビスフェニルエチニルジエチルシランに置き換えた以
外は、実施例1に準拠した方法で1, 1-ジエチル-
2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエン
が合成できる。

【0039】実施例63~122

各種誘導体の合成

実施例62で用いたプロモベンゼンを、対応するハロゲ
ノアリールに、またビスフェニルエチニルジエチルシラ
ンを対応するシランに置き換える以外は実施例62に準
拠した方法で下記の各種化合物が合成できる。1, 1-
ジエチル-2, 3, 4, 5-テトラキス (2-メチル
フェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル
-2, 3, 4, 5-テトラキス (3-メチルフェニル)
シラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 3,

4, 5-テトラキス (4-メチルフェニル) シラシクロ
ペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 3, 4, 5-テ
トラキス (2-エチルフェニル) シラシクロペンタジエ
ン、1, 1-ジエチル-2, 3, 4, 5-テトラキス
(3-エチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1,
1-ジエチル-2, 3, 4, 5-テトラキス (4-エチ
ルフェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチ
ル-2, 3, 4, 5-テトラキス (2-ターシャリー
ブチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-ジエ
チル-2, 3, 4, 5-テトラキス (3-ターシャリー
ブチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-ジ
エチル-2, 3, 4, 5-テトラキス (4-ターシャリ
ーブチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-
ジエチル-2, 5-ビス (2-メチルフェニル) -3,
4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0040】1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (3-メ
チルフェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタ
ジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (4-メチル
フェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエ
ン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-ビフェニル)
-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-
ジエチル-2, 5-ジ (3-ビフェニル) -3, 4-
ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル
-2, 5-ジ (4-ビフェニル) -3, 4-ジフェニル
シラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-
ビス (2-トリフルオロメチルフェニル) -3, 4-ジ
フェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-
2, 5-ビス (3-トリフルオロメチルフェニル) -
3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-
ジエチル-2, 5-ビス (4-トリフルオロメチルフェ
ニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (2-フルオロフェニ
ル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (3-フルオロフェニ
ル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (4-フルオロフェニ
ル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (2-メトキシフェニ
ル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
【0041】1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (3-メ
トキシフェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペン
タジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (4-メト
キシフェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタ
ジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (2-シアノ
フェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエ
ン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (3-シアノフェ
ニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (4-シアノフェニ
ル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
【0042】1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (2-

(2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス {3- (2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス {4- (2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス {2- (2-ベンゾチアゾリル) フェニル} - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス {3- (2-ベンゾチアゾリル) フェニル} - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス {4- (2-ベンゾチアゾリル) フェニル} - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス {2- (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス {3- (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス {4- (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0043】 1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (1-ナフチル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-メチル-1-ナフチル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-メトキシ-1-ナフチル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-ナフチル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (6-メトキシ-2-ナフチル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (7-メトキシ-2-ナフチル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0044】 1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-ベンゾチエニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (3-ベンゾチエニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (3-メチル-2-ベンゾチエニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (3-フェニル-2-ベンゾチエニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (2-メチル-3-ベンゾチエニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (2-フェニル-3-ベンゾチエニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-ベンゾチアゾリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0045】 1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-ベンゾオキサゾリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペン

タジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (5-フェニル-2-ベンゾオキサゾリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾチアゾリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (5-フェニル-2-ベンゾチアゾリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0046】 1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-ベンゾフラニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (3-ベンゾフラニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-ベンゾチエニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (3, 4-ジフルオロフェニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン又は1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン。

【0047】 実施例123

1-エチル-1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエンの合成

実施例1で用いたビスフェニルエチニルジメチルシランをビスフェニルエチニルエチルメチルシランに置き換える以外は、実施例1に準拠した方法で1-エチル-1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエンが合成できる。

【0048】 実施例124~183

各種誘導体の合成

実施例123で用いたプロモベンゼンを、対応するハロゲンアリールに、またビスフェニルエチニルエチルメチルシランを対応するシランに置き換える以外は実施例123に準拠した方法で下記の各種化合物が合成できる。

1-エチル-1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラキス (2-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラキス (3-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラキス (4-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラキス (2-エチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラキス (3-エチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラキス (2-ターシャリーブチル

【0054】1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス
(2-ベンゾチアゾリル)-3, 4-ジフェニルシラシ
クロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-
ジ(2-ベンゾオキサゾリル)-3, 4-ジフェニルシ
ラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2,

5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス(5-フェニル-2-ベンゾオキサジアゾリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾチアジアゾリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス(5-フェニル-2-ベンゾチアジアゾリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0055】1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ(2-ベンゾフラニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ(3-ベンゾフラニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ(2-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス(3, 4-ジフルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン又は1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン。

【0056】実施例184

1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエンの合成

実施例1で用いたビスフェニルエチルジメチルシランをビスフェニルエチルジフェニルシランに置き換える以外は、実施例1に準拠した方法で1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエンが合成できる。

【0057】実施例185~244

各種誘導体の合成

実施例184で用いたプロモベンゼンを、対応するハロゲノアリールに、またビスフェニルエチルジフェニルシランを対応するシランに置き換える以外は実施例184に準拠した方法で下記の各種化合物が合成できる。

1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス(2-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス(3-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス(4-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス(2-エチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス(3-エチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス(4-エチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラキ

ス(2-ターシャリーブチルフェニル)シラシクロペンタジエン、

【0058】1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス(3-ターシャリーブチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス(4-ターシャリーブチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(2-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(3-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(4-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ(2-ビフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ(3-ビフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ(4-ビフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0059】1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(2-トリフルオロメチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(3-トリフルオロメチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(2-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(3-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(4-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(2-メトキシフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(3-メトキシフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(4-メトキシフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(2-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0060】1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(3-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス(4-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス{2-(2-ベンゾオキサゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス{3-(2-ベンゾオキサゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス{4-(2-ベンゾオキサゾリル)フェニル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペ

ンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス {2-(2-ベンゾチアゾリル) フェニル} -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス {3-(2-ベンゾチアゾリル) フェニル} -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス {4-(2-ベンゾチアゾリル) フェニル} -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0061】 1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス {2-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス {3-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス {4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (1-ナフチル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (2-メチル-1-ナフチル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (2-メトキシ-1-ナフチル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (2-ナフチル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (6-メトキシ-2-ナフチル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (7-メトキシ-2-ナフチル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0062】 1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (2-ベンゾチエニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (3-ベンゾチエニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (3-メチル-2-ベンゾチエニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (3-フェニル-2-ベンゾチエニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (2-メチル-3-ベンゾチエニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (2-フェニル-3-ベンゾチエニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0063】 1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (2-ベンゾチアゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (2-ベンゾオキサゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (5-フェニル-2-ベンゾオキサゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾ

チアゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾチアゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (5-フェニル-2-ベンゾチアゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0064】 1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (2-ベンゾフラニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (3-ベンゾフラニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (2-ベンゾチエニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (3, 4-ジフルオロフェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン及び1, 1-ジフェニル-2, 5-ビス (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン。

【0065】 実施例245

1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエンの合成
実施例1で用いたビスフェニルエチニルジメチルシランをビスフェニルエチニルターシャリーブチルフェニルシランに置き換える以外は、実施例1に準拠した方法で1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエンが合成できる。

【0066】 実施例246～305

各種誘導体の合成

実施例1に準拠した実施例245で用いたプロモベンゼンを、対応するハロゲンアリアルに、またビスフェニルエチニルターシャリーブチルフェニルシランを対応するシランに置き換える以外は実施例245に準拠した方法で下記の各種化合物が合成できる。1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス (2-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス (3-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス (4-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス (2-エチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス (3-エチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス (4-エチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラキス (2-ターシャリーブチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル

【0069】1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(2-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(3-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(4-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-

【0071】1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ(2-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ(3-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(3-メチル-2-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(3-フェニル-2-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス
(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3, 4-ジフェ
ニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル
-1-フェニル-2, 5-ビス(2-フェニル-3-ベ
ンゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタ
ジエン、

【0072】1-ターシャリーブチル-1-フェニル-
2, 5-ジ(2-ベンゾチアゾリル)-3, 4-ジフェ
ニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル
-1-フェニル-2, 5-ジ(2-ベンゾオキサゾリ
ル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1
-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス
(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)-3, 4-ジ
フェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブ
チル-1-フェニル-2, 5-ビス(5-フェニル-2
-ベンゾオキサジアゾリル)-3, 4-ジフェニルシラ
シクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェ
ニル-2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾチアジ
アゾリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-
ビス(5-フェニル-2-ベンゾチアジアゾリル)-
3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0073】1-ターシャリーブチル-1-フェニル-
2, 5-ジ(2-ベンゾフラニル)-3, 4-ジフェニ
ルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-
1-フェニル-2, 5-ジ(3-ベンゾフラニル)-
3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ター
シャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ(2-ベン
ゾチエニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジ
エン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-
ビス(3, 4-ジフルオロフェニル)-3, 4-ジフ
ェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチ
ル-1-フェニル-2, 5-ビス(3, 4, 5-トリフ
ルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペン
タジエン及び1-ターシャリーブチル-1-フェニル-
2, 5-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフ
ェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン。
30

【0074】実施例306

1, 1-ジメチル-2, 5-ジフェニル-3, 4-ビス
(3-メチルフェニル)シラシクロペンタジエンの合成
実施例1で用いたビスフェニルエチルジメチルシラン
をビス(3-メチルフェニル)エチルジメチルシラン
に置き換える以外は、実施例1に準拠した方法で1, 1
-ジメチル-2, 5-ジフェニル-3, 4-ビス(3-
メチルフェニル)シラシクロペンタジエンが合成でき
る。

【0075】実施例307~347

各種誘導体の合成

実施例307~347として、実施例1に準拠した実施

例306で用いたプロモベンゼンを対応するハロゲノア
リールに、ビス(3-メチルフェニル)エチルジメチ
ルシランを対応するシランに置き換える以外は実施例3
06に準拠した方法で下記の化合物を合成する。1, 1
-ジメチル-2, 5-ビス(2-メチルフェニル)-
3, 4-ビス(3-メチルフェニル)シラシクロペンタ
ジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(4-メチル
フェニル)-3, 4-ビス(3-メチルフェニル)シラ
シクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス
(2-エチルフェニル)-3, 4-ビス(3-メチルフ
ェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-
2, 5-ビス(3-エチルフェニル)-3, 4-ビス
(3-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1,
1-ジメチル-2, 5-ビス(4-エチルフェニル)-
3, 4-ビス(3-メチルフェニル)シラシクロペン
タジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-ター
シャリーブチルフェニル)-3, 4-ビス(3-メチ
ルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチ
ル-2, 5-ビス(3-ターシャリーブチルフェニ
ル)-3, 4-ビス(3-メチルフェニル)シラシク
ロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(4
-ターシャリーブチルフェニル)-3, 4-ビス(3
-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-
ジメチル-2, 5-ビス(2-メチルフェニル)-3,
4-ビス(3-メチルフェニル)シラシクロペンタジエン、
1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-メチルフェ
ニル)-3, 4-ビス(3-メチルフェニル)シラシク
ロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(4
-メチルフェニル)-3, 4-ビス(3-メチルフェニ
ル)シラシクロペンタジエン、

【0076】1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-ビ
フェニル)-3, 4-ビス(3-メチルフェニル)シラ
シクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ
(3-ビフェニル)-3, 4-ビス(3-メチルフェニ
ル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2,
5-ジ(4-ビフェニル)-3, 4-ビス(3-メチル
フェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル
-2, 5-ビス(2-トリフルオロメチルフェニル)-
3, 4-ビス(3-メチルフェニル)シラシクロペンタ
ジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(3-トリフ
ルオロメチルフェニル)-3, 4-ビス(3-メチルフ
ェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-
2, 5-ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)-
3, 4-ビス(3-メチルフェニル)シラシクロペンタ
ジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2-フルオ
ロフェニル)-3, 4-ビス(3-メチルフェニル)シ
ラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビ
ス(3-フルオロフェニル)-3, 4-ビス(3-メチ
ルフェニル)シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチ
ル-2, 5-ビス(4-フルオロフェニル)-3, 4-
40

ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、
 【0077】 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (2-メ
 トキシフェニル) -3, 4-ビス (3-メチルフェニ
 ル) シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2,
 5-ビス (3-メトキシフェニル) -3, 4-ビス (3-
 メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-
 ジメチル-2, 5-ビス (4-メトキシフェニル) -
 3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペンタ
 ジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (2-シアノ
 フェニル) -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラ
 シクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス
 (3-シアノフェニル) -3, 4-ビス (3-メチルフェ
 ニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-
 2, 5-ビス (4-シアノフェニル) -3, 4-ビス
 (3-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、
 【0078】 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス {2-
 (2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} -3, 4-ビス
 (3-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1,
 1-ジメチル-2, 5-ビス {3- (2-ベンゾオキサ
 ゾリル) フェニル} -3, 4-ビス (3-メチルフェニ
 ル) シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2,
 5-ビス {4- (2-ベンゾオキサゾリル) フェニル}
 -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペン
 タジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス {2- (2-
 ベンゾチアゾリル) フェニル} -3, 4-ビス (3-
 メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-
 ジメチル-2, 5-ビス {3- (2-ベンゾチアゾリル)
 フェニル} -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラ
 シクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス
 {4- (2-ベンゾチアゾリル) フェニル} -3, 4-
 ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、
 【0079】 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス {2-
 (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} -
 3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペンタ
 ジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス {3- (5-
 メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル} -3, 4-
 ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (1-ナフチル) -3,
 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、
 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (2-メチル-1-
 ナフチル) -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラ
 シクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ
 (2-メトキシ-1-ナフチル) -3, 4-ビス (3-
 メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-
 ジメチル-2, 5-ジ (2-ナフチル) -3, 4-ビス
 (3-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1,
 1-ジメチル-2, 5-ジ (6-メトキシ-2-ナフチ

ル) -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシクロ
 ペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (7-メ
 トキシ-2-ナフチル) -3, 4-ビス (3-メチルフェ
 ニル) シラシクロペンタジエン、
 【0080】 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (2-ベン
 ゾチエニル) -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シ
 ラシクロペンタジエン
 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (3-ベンゾチエニル)
 -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペン
 タジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (3-メチ
 ル-2-ベンゾチエニル) -3, 4-ビス (3-メチル
 フェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル
 -2, 5-ビス (3-フェニル-2-ベンゾチエニル)
 -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペン
 タジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (2-メチ
 ル-3-ベンゾチエニル) -3, 4-ビス (3-メチル
 フェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル
 -2, 5-ビス (2-フェニル-3-ベンゾチエニル)
 -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペン
 タジエン、
 【0081】 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (2-ベン
 ゾチアゾリル) -3, 4-ビス (3-メチルフェニル)
 シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-
 ジ (2-ベンゾオキサゾリル) -3, 4-ビス (3-メ
 チルフェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメ
 チル-2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾオキサゾ
 リル) -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシク
 ロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (5-
 フェニル-2-ベンゾオキサジアゾリル) -3, 4-
 ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、
 1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (5-メチル-2-ベ
 ンゾチアジアゾリル) -3, 4-ビス (3-メチルフェ
 ニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-
 2, 5-ビス (5-フェニル-2-ベンゾチアジアゾリ
 ル) -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシクロ
 ペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (2-ベ
 ンゾフラニル) -3, 4-ビス (3-メチルフェニル)
 シラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-
 ジ (3-ベンゾフラニル) -3, 4-ビス (3-メチル
 フェニル) シラシクロペンタジエン、
 【0082】 1, 1-ジメチル-2, 5-ジ (2-ベン
 ゾチエニル) -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シ
 ラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビ
 ス (3, 4-ジフルオロフェニル) -3, 4-ビス (3-
 メチルフェニル) シラシクロペンタジエン、1, 1-
 ジメチル-2, 5-ビス (3, 4, 5-トリフルオロフ
 エニル) -3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシ
 クロペンタジエン及び1, 1-ジメチル-2, 5-ビス
 (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル) -
 3, 4-ビス (3-メチルフェニル) シラシクロペンタ

ジエン。

【0083】実施例348

1, 1-ジメチル-2, 3-ジ(2-ピリジル)-4, 5-ジフェニルシラシクロペンタジエンの合成
ナフタレン2. 56gの入った50ml容の二口フラスコ内をアルゴンガスで置換後、リチウム140mgとTHF15mlを加える。4時間攪拌後、実施例1に準拠して合成したシラン誘導体1. 3gを滴下する。続いて10分後に0℃まで冷却後、ターシャリーブチルジフェニルシリルクロライド2. 75gを加え、20分攪拌後、塩化亜鉛のテトラメチルエチレンジアミン錯体5. 05gを添加する。反応温度を室温に戻し、2-ブロモピリジン1. 9gとビストリフェニルフォスフィンジクロロパラジウム175mgを加え、16時間還流する。析出した固体を濾過後、反応溶液を濃縮する。これに1N塩酸とジエチルエーテルを加え、水層に抽出する。水層を水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ性にしたのち、ジエチルエーテルにて抽出し水で洗浄後、硫酸ナトリウムにて乾燥し濃縮する。得られた濃縮液を用いて、ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒から再結晶を行い、1. 3gの1, 1-ジメチル-2, 3-ジ(2-ピリジル)-4, 5-ジフェニルシラシクロペンタジエンを得た。得られた化合物のNMR測定結果を下記する。

¹HNMR (CHCl₃)

δ=0.59(s, 6H), 6.50(d, 2H), 6.89(m, 6H), 7.09(m, 6H), 7.20(h, 2H), 8.52(m, 2H)

【0084】実施例349

1, 1-ジメチル-2, 3-ジ(3-ピリジル)-4, 5-ジフェニルシラシクロペンタジエンの合成
実施例348で用いた2-ブロモピリジンを3-ブロモピリジンに置き換える以外は実施例348に準拠した方法で1, 1-ジメチル-2, 3-ジ(3-ピリジル)-4, 5-ジフェニルシラシクロペンタジエンを合成した。収率は、33モル%であった。また、NMRの測定結果を下記した。

¹HNMR (CHCl₃)

δ=0.50(s, 6H), 6.75-6.80(m, 4H), 6.95-7.06(m, 8H), 7.06-7.12(m, 2H), 8.25-8.35(m, 4H)

【0085】実施例350~383

各種誘導体の合成

実施例348で用いた2-ブロモピリジンを対応するハロゲンアールに置き換える以外は実施例348に準拠した方法で以下の各種化合物が合成できる。1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(4-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(1-イソキノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(3-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(4-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(5-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(6-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(7-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(8-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(9-アクリジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-メチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-フェニル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-トリメチルシリル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-ターシャリーブチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-トリメチルシリルメチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{6-(1-ナフチル)-3-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{6-(2-ナフチル)-3-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-メチル-2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-フェニル-2-ピリジ

1-ジメチル-2, 5-ジ(4-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(5-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(6-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(7-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(8-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(9-アクリジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-メチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-フェニル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-トリメチルシリル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-ターシャリーブチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-トリメチルシリルメチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{6-(1-ナフチル)-3-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{6-(2-ナフチル)-3-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-メチル-2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-フェニル-2-ピリジ

【0086】1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-ピリミジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(5-ピリミジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジピラジニル-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(3-ピリダジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(3-イソキノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(4-イソキノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-キノキサリニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(2-キナゾリニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(3-シンノリニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ジ(9-アクリジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0087】1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-メチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-フェニル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-トリメチルシリル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-ターシャリーブチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-トリメチルシリルメチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{6-(1-ナフチル)-3-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{6-(2-ナフチル)-3-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-メチル-2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-フェニル-2-ピリジ

【0088】1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{6-(1-ナフチル)-3-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス{6-(2-ナフチル)-3-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-メチル-2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス(6-フェニル-2-ピリジ

ル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (6-トリメチルシリ
ル-2-ピリジル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペ
ンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5-ビス (6-ター
シャリーブチル-2-ピリジル) - 3, 4-ジフェニ
ルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジメチル-2, 5
-ビス (6-トリメチルシリルメチル-2-ピリジル)
- 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1
-ジメチル-2, 5-ビス {6- (1-ナフチル) - 2
-ピリジル} - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジ
エン及び1, 1-ジメチル-2, 5-ビス {6- (2-
ナフチル) - 2-ピリジル} - 3, 4-ジフェニルシラ
シクロペンタジエン。

【0089】実施例384~417

各種誘導体の合成

実施例384~417として、実施例348で用いた2
-プロモピリジンに対応するハロゲノアリールに、ジフ
フェニルエチニルジメチルシランを対応するシランに、置
き換える以外は実施例348に準拠した方法で以下の各
種化合物が合成できる。1, 1-ジエチル-2, 5-ジ
 (4-ピリジル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペン
タジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (1-イソキ
ノリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジ
エン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-キノリル) -
3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-
ジエチル-2, 5-ジ (3-キノリル) - 3, 4-ジフ
フェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル
-2, 5-ジ (4-キノリル) - 3, 4-ジフェニルシラ
シクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ
 (5-キノリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペン
タジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (6-キノリ
ル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (7-キノリル) - 3,
4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエ
チル-2, 5-ジ (8-キノリル) - 3, 4-ジフェニ
ルシラシクロペンタジエン、

【0090】1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-ピリ
ミジニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジ
エン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (5-ピリミジニ
ル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジエチル-2, 5-ジピラジニル-3, 4-ジ
フェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル
-2, 5-ジ (3-ピリダジニル) - 3, 4-ジフェニル
シラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-
ジ (3-イソキノリル) - 3, 4-ジフェニルシラシク
ロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (4-
イソキノリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタ
ジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-キノキサ
リニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジ
エン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (2-キナゾリニ

ル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
【0091】1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (3-シン
ノリニル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジ
エン、1, 1-ジエチル-2, 5-ジ (9-アクリジニ
ル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (2, 3, 5, 6, -
テトラフルオロ-4-ピリジル) - 3, 4-ジフェニル
シラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-
ビス (6-メチル-3-ピリジル) - 3, 4-ジフェニ
ルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5
-ビス (6-フェニル-3-ピリジル) - 3, 4-ジフ
フェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル
-2, 5-ビス (6-トリメチルシリル-3-ピリジル)
- 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1
-ジエチル-2, 5-ビス (6-ターシャリーブチル-
3-ピリジル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタ
ジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (6-トリメ
チルシリルメチル-3-ピリジル) - 3, 4-ジフェニ
ルシラシクロペンタジエン、

【0092】1, 1-ジエチル-2, 5-ビス {6-
 (1-ナフチル) - 3-ピリジル} - 3, 4-ジフェニ
ルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5
-ビス {6- (2-ナフチル) - 3-ピリジル} - 3,
4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエ
チル-2, 5-ビス (6-メチル-2-ピリジル) -
3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1-
ジエチル-2, 5-ビス (6-フェニル-2-ピリジ
ル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、
1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (6-トリメチルシリ
ル-2-ピリジル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペ
ンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5-ビス (6-ター
シャリーブチル-2-ピリジル) - 3, 4-ジフェニ
ルシラシクロペンタジエン、1, 1-ジエチル-2, 5
-ビス (6-トリメチルシリルメチル-2-ピリジル)
- 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1, 1
-ジエチル-2, 5-ビス {6- (1-ナフチル) - 2
-ピリジル} - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジ
エン及び1, 1-ジエチル-2, 5-ビス {6- (2-
ナフチル) - 2-ピリジル} - 3, 4-ジフェニルシラ
シクロペンタジエン。

【0093】実施例418~451

各種誘導体の合成

実施例418~451として、実施例348で用いた2
-プロモピリジンに対応するハロゲノアリールに、ジフ
フェニルエチニルジメチルシランを対応するシランに、置
き換える以外は実施例348に準拠した方法で以下の各
種化合物が合成できる。1, 1-ジフェニル-2, 5-
ジ (4-ピリジル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペ
ンタジエン、1, 1-ジフェニル-2, 5-ジ (1-イ
ソキノリル) - 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジ

【0098】1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ(2-ピリミジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ(5-ピリミジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ジピラジニル-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ(3-ピリダジニル)

ー3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ (3-イソキノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ (4-イソキノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ (2-キノキサリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ (2-キノゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0099】1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ (3-シンノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ジ (9-アクリジニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス (2, 3, 5, 6, -テトラフルオロ-4-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス (6-メチル-3-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス (6-フェニル-3-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス (6-トリメチルシリル-3-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス (6-ターシャリーブチル-3-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス (6-トリメチルシリルメチル-3-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0100】1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス {6- (1-ナフチル) -3-ピリジル} -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス {6- (2-ナフチル) -3-ピリジル} -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス (6-メチル-2-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス (6-フェニル-2-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス (6-トリメチルシリル-2-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス (6-ターシャリーブチル-2-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス (6-トリメチルシリルメチル-2-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0101】1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス {6- (1-ナフチル) -2-ピリジル} -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン及び1-エチル-1-メチル-2, 5-ビス {6- (2-ナフチル) -2-ピリジル} -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエ

ン。

【0102】実施例486~519

各種誘導体の合成

実施例486~519として、実施例348で用いた2-プロモピリジンを対応するハロゲノアリアルに、ジフェニルエチニルジメチルシランをそれぞれ対応するシランに置き換える以外は実施例348に準拠した方法で以下の各種化合物が合成できる。1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (4-ピリジル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (1-イソキノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (2-キノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (3-キノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (4-キノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (5-キノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (6-キノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (7-キノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (8-キノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0103】1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (2-ピリミジニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (5-ピリミジニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジピラジニル-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (3-ピリダジニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (3-イソキノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (4-イソキノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0104】1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (2-キノキサリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (2-キノゾリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ (3-シンノリル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ジ

(9-アクリジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(2, 3, 5, 6, -テトラフルオロ-4-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(6-メチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(6-フェニル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0105】1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(6-トリメチルシリル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(6-ターシャリーブチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(6-トリメチルシリルメチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス{6-(1-ナフチル)-3-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス

{6-(2-ナフチル)-3-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(6-メチル-2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(6-フェニル-2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(6-トリメチルシリル-2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0106】1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(6-ターシャリーブチル-2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス(6-トリメチルシリルメチル-2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス{6-(1-ナフチル)-2-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン及び1-ターシャリーブチル-1-フェニル-2, 5-ビス{6-(2-ナフチル)-2-ピリジル}-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエン、

【0107】実施例520

5, 5'-ジメチル-1, 1, 1', 1'-テトラエチル-3, 3', 4, 4'-テトラフェニル-2, 2'-ビシクロペンタジエンの合成

窒素気流下、5, 5'-ジプロモ-1, 1, 1', 1'-

-2, 2'-ビシクロペンタジエン0.73gを溶解した20mlのジエチルエーテル溶液に、-78℃で1Nのメチルリチウムのジエチルエーテル溶液を4ml加える。1時間攪拌後、0.4gのヨウ化メチルのジエチルエーテル溶液10mlを滴下し、室温で一晩攪拌する。これに水を加え、ジエチルエーテルにて抽出する。さらに、エーテル層を水で洗浄後、硫酸ナトリウムにて乾燥し、濃縮する。得られた濃縮液をカラムクロマトグラフィーを用いて精製したのち、ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒から再結晶を行い、5, 5'-ジメチル-1, 1, 1', 1'-テトラエチル-3, 3', 4, 4'-テトラフェニル-2, 2'-ビシクロペンタジエンを得た。淡黄色の針状晶であった。

【0108】実施例521

1, 2-ビス(1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエニル)エタンの合成

実施例1で用いたビスフェニルエチニルジメチルシランを、1, 2-ビス(ビス(フェニルエチニル)メチルシリル)エタンに置き換える以外は、実施例1に準拠した方法で1, 2-ビス(1-メチル-2, 3, 4, 5-テトラフェニルシラシクロペンタジエニル)エタンが合成できる。

【0109】実施例522~544

各種誘導体の合成

実施例522~544として、実施例1に準拠した実施例521で用いたプロモベンゼンを対応するハロゲンアリアルに置き換える以外は実施例521に準拠した方法で以下の各種化合物が合成できる。1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(2-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル)エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(3-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル)エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(4-メチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル)エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(2-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル)エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(3-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル)エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(4-フルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル)エタン、

【0110】1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(2-メトキシフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル)エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(3-メトキシフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル)エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(4-メトキシフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル)エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス

(2-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(3-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(4-シアノフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、

【0111】1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(2-ビフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(3-ビフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(4-ビフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(1-ナフチル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(2-ナフチル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(3, 4-ジフルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、

【0112】1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(2-トリフルオロメチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(3-トリフルオロメチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン及び1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン。

【0113】実施例545

1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタンの合成

実施例348で用いたビスフェニルエチニルジメチルシランを1, 2-ビス(ビス(フェニルエチニル)メチルシリル) エタンに置き換える以外は、実施例348に準拠した方法で1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタンを合成した。

【0114】実施例546~570

各種誘導体の合成

実施例546~570として、実施例348に準拠した実施例545で用いた2-プロモピリジンを対応するハロゲノアリアルに置き換える以外は実施例545に準拠

した方法で以下の各種化合物が合成できる。1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(4-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(2-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(3-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(4-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(5-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(6-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(7-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(8-キノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(1-イソキノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、

【0115】1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(5-メチル-2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(5-フェニル-2-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(6-メチル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(6-フェニル-3-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-ピリジル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、

【0116】1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(2-ピリミジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(5-ピリミジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(3-ピリダジニル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(3-イソキノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ(4-イソキノリル)-3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス(1-メチル-2, 5-ジ

10

20

30

40

50

(2-キノキサリニル) 3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス (1-メチル-2, 5-ジ (2-キナゾリニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス (1-メチル-2, 5-ジ (3-シンノリニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、1, 2-ビス (1-メチル-2, 5-ジ (9-アクリジニル) -3, 4-ジフェニルシラシクロペンタジエニル) エタン、

【0117】実施例 571

9, 9-ジ (1-ナフチル) ジベンゾシロールの合成
2, 2'-ジプロモビフェニル 0.62 g を溶解した 10 ml のジエチルエーテル溶液に、1.6 N のノルマルブチルリチウムのヘキサン溶液 5 ml を 0℃ で滴下した。1 時間攪拌後、ジ (1-ナフチル) ジクロロシラン 0.51 g を溶解した 10 ml のジエチルエーテル溶液を滴下し、1 日間還流した。冷却後、水を加えてジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後ジエチルエーテル溶液を濃縮した。得られた濃縮液をカラムクロマトグラフィーで精製後、蒸留し、エタノールから再結晶を行い、9, 9-ジ (1-ナフチル) ジベンゾシロール 800 mg を得た。

【0118】実施例 572~598

各種誘導体の合成

実施例 572~598 として、実施例 571 で用いたジ (1-ナフチル) ジクロロシランをそれぞれ対応するシランに置き換える以外は実施例 571 に準拠した方法で以下の各種化合物が合成できる。9, 9-ジ (2-ナフチル) ジベンゾシロール、9, 9-ビス (2-メチル-1-ナフチル) ジベンゾシロール、9, 9-ジ (2-キノリル) ジベンゾシロール、9, 9-ジ (3-キノリル) ジベンゾシロール、9, 9-ジ (4-キノリル) ジベンゾシロール、9, 9-ジ (5-キノリル) ジベンゾシロール、9, 9-ジ (6-キノリル) ジベンゾシロール、9, 9-ジ (7-キノリル) ジベンゾシロール、9, 9-ジ (8-キノリル) ジベンゾシロール、

【0119】9, 9-ジ (2-ビフェニル) ジベンゾシロール、9, 9-ジ (3-ビフェニル) ジベンゾシロール、9, 9-ジ (4-ビフェニル) ジベンゾシロール、9, 9-ビス (4'-フルオロ-4-ビフェニル) ジベンゾシロール、9, 9-ジベンゾオキサゾリルジベンゾシロール、9, 9-ジベンゾチアゾリルジベンゾシロール、9-フェニル-9- (2-ナフチル) ジベンゾシロール、9-フェニル-9- (1-ナフチル) ジベンゾシロール、9-フェニル-9- (4-ビフェニル) ジベンゾシロール、9-フェニル-9- (3-キノリル) ジベンゾシロール、9- (4-ビフェニル) -9- (2-ナフチル) ジベンゾシロール、9- (4-ビフェニル) -9- (1-ナフチル) ジベンゾシロール、9- (4-ビフェニル) -9- (3-キノリル) ジベンゾシロール、

9- (4-ビフェニル) -9- (3-トルイル) ジベンゾシロール、9- (1-ナフチル) -9- (2-ナフチル) ジベンゾシロール、9- (4-フルオロフェニル) -9- (1-ナフチル) ジベンゾシロール、9- (3, 4-ジフルオロフェニル) -9- (2-ナフチル) ジベンゾシロール、9- (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) -9- (2-ナフチル) ジベンゾシロール。

【0120】実施例 599

2, 7-ジターシャリーブチル-9, 9-ジ (1-ナフチル) ジベンゾシロールの合成

実施例 571 で用いた 2, 2'-ジプロモビフェニルを 2, 2'-ジプロモ-4, 4'-ジターシャリーブチルビフェニルに置き換える以外は実施例 571 に準拠した方法で 2, 7-ジターシャリーブチル-9, 9-ジ (1-ナフチル) ジベンゾシロールが合成できる。

【0121】応用例 1

25 mm×75 mm×1.1 mm のガラス基板上にインジウムチンオキサイド (ITO) を蒸着法にて 50 nm の厚さで製膜したもの (東京三容真空 (株) 製) を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置 (真空機工 (株) 製) の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぼに TPD を入れ、別のるつぼに 1, 3-ジ (9-アンズリル) -2- (9-カルバゾリルメチル) -プロパン (AnCz) を入れ、もう 1 つのるつぼに実施例 349 で得られた化合物 (PSP) を入れて真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。TPD 入りのるつぼを加熱し、膜厚 50 nm になるように蒸着した。次に、この上に AnCz 入りのるつぼを加熱して、膜厚 20 nm になるように蒸着した。最後に、PSP を入れたるつぼを加熱して膜厚 50 nm になるように蒸着した。蒸着速度は 0.1~0.2 nm/秒であった。その後、真空槽を 2×10^{-4} Pa まで減圧してから、グラファイト性のるつぼから、マグネシウムを 1.2~2.4 nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぼから銀を 0.1~0.2 nm/秒の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に 200 nm 積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧 5 V を印加すると約 30 mA/cm² の電流が流れ、1100 cd/m² の緑色の発光を得た。

【0122】比較例 1

応用例 1 で用いたシラシクロペンタジエン誘導体を下記化 37 で表される化合物に代える以外は応用例 1 に準拠して素子を作成した。得られた素子に、直流電圧 13 V を印加すると 10 mA/cm² の電流が流れ、約 80 cd/m² の緑色の発光を得た。

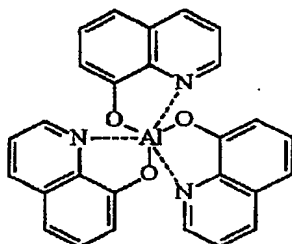
【化 37】



【0123】比較例 2

応用例1で用いたシラシクロペンタジエン誘導体を下記化38に代えた以外は応用例に準拠して素子を作成した。得られた素子に、直流電圧8Vを印加すると70mA/cm²の電流が流れ、1300cd/m²の緑色の発光を得た。

【化38】



【0124】応用例2

応用例1で用いたAnCzを4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ピフェニル(DPVBi)に代えた以外は応用例1準拠して素子を作成した。得られた素子に、直流電圧5Vを印加すると約12mA/cm²の電流が流れ、60cd/m²の青色の発光を得た。

【0125】応用例3

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて50nmの厚さで製膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を市販のスピンナー

(協栄セミコンダクター(株)製)に固定し、ポリビニルカルバゾール50重量部、実施例348で得られたシラシクロペンタジエン誘導体50重量部およびクマリン6(Kodak)1重量部をトルエン ml に溶解したものを5000rpmで塗布した。その後、この基板を10⁻¹Paの減圧下50℃にて乾燥後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した。その後、真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧してから、グラファイト性のるつぽから、マグネシウムを1.2~2.4nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぽから銀を0.1~0.2nm/秒の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧9Vを印加すると約100mA/cm²の電流が流れ、1000cd/m²の緑色の発光を得た。

【0126】応用例4

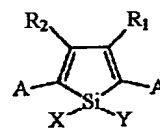
応用例1で用いた透明支持基板を蒸着装置の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぽにTPDをいれ、別のるつ

ぽに実施例349で得られた化合物を入れ、さらに別のるつぽにDCM(Kodak)を入れて真空槽を1×10⁻⁴Paまで減圧した。TPD入りのるつぽを加熱し、膜厚50nmになるように蒸着した。次に、この上に前記化合物とDCMを入れたるつぽをそれぞれ加熱して膜厚50nmになるように共蒸着した。その時、DCMの濃度が前記化合物の1重量%になるように調節した。その後、真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧してから、グラファイト性のるつぽから、マグネシウムを1.2~2.4nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぽから銀を0.1~0.2nm/秒の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧5Vを印加すると約30mA/cm²の電流が流れ、1200cd/m²の赤橙色の発光を得た。

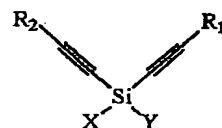
【0127】

【発明の効果】本発明の化合物は、電子輸送性に優れているので、有機EL素子あるいは電子写真等の電荷輸送材料として有用である。有機EL素子として使用した場合、これまでの電子輸送材料を使用した素子よりも低電圧で高輝度な発光が得られ実用的価値が高い。これらを用いることにより、フルカラーディスプレイ等の高効率な発光素子が作成できる。

【化33】



【化31】



【化32】



【化34】

LX

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 9 K 11/06

9636-4H

C 0 9 K 11/06

Z

(72)発明者 山口 茂弘
京都府宇治市五ヶ庄西浦17 メゾンキク
307

This Page Blank (uspto)